

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

55308

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 12 o, 14

Zgłoszono: 21.II.1966 (P 113 060)

Pierwszeństwo: 27.III.1965 Niemiecka
Republika
Federalna

MKP C 07 c

69/82

Opublikowano: 15.V.1968

UKD

BIBLIOTEKA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Właściciel patentu: Chemische Werke Witten GmbH, Witten (Niemiecka
Republika Federalna)

Sposób zwiększania termicznej stabilności estru dwumetylowego kwasu tereftalowego

1

Do wytwarzania włókien z folii poliestrowej stosuje się jako produkt wyjściowy ester dwumetylowy kwasu tereftalowego, zwykle w postaci stopionej. Jeżeli polikondensacji nie prowadzi się bezpośrednio po otrzymaniu estru kwasu tereftalowego w stanie stopionym ester ten przeprowadza się w stan krystaliczny — na przykład za pomocą walców zluszczaających i stapia się ponownie przed użyciem. Zaskrobywanie łusek — pakowanie i ponowne stapianie produktu jest kłopotliwe i pracochłonne. Przechowywanie estru dwumetylowego kwasu tereftalowego w stanie stopionym powoduje obniżenie jakości produktu, ponieważ termostabilność estru dwumetylowego kwasu tereftalowego jest niewystarczająca do dłuższego przechowywania w temperaturze 160—180°C. Ta termiczna niestabilność objawia się przede wszystkim we wzroście liczby kwasowej i w zabarwianiu się produktu.

Stwierdzono, że niestabilność termiczną estru dwumetylowego kwasu tereftalowego można usunąć, jeżeli do stopionego produktu doda się jednowartościowych, nasyconych, alifatycznych alkoholi o jednym do czterech atomów węgla, korzystnie metanolu, w ilości 0,01—3,0%, najkorzystniej 0,1—1,0%.

Alkohol dodaje się w ten sposób, że do stopionego produktu wprowadza się strumień azotu lub dwutlenku węgla lub gazu obojętnego, nasyconego alkoholem w temperaturze 40—50°C. Korzystnie umieszcza się alkohol w naczyniu, ogrzewa do

2

temperatury 40—50°C i przepuszcza gaz. Przy magazynowaniu większych ilości estru dwumetylowego kwasu tereftalowego poleca się dodawanie alkoholu za pomocą pompy dozującej. Większość alkoholu rozpuszcza się w stopionym produkcie, wyparowuje jednak powoli, tak że przy dłuższym przechowywaniu należy dodać go powtórnie lub wprowadzać w sposób ciągły. Chociaż alkohol etylowy i wyższe alkohole wywierają taki sam wpływ na stabilność termiczną, korzystnie stosuje się metanol, gdyż w tym przypadku nie wprowadza się substancji obcej.

Nieoczekiwany wpływ niższych alkoholi na termiczną stabilność estru dwumetylowego kwasu tereftalowego można prawdopodobnie wytłumaczyć tym, że alkohol blokuje katalitycznie aktywne centra powierzchni naczynia. Zapobieganie samoutlenianiu przez utworzenie gazowej warstwy ochronnej ponad stopionym produktem nie może stanowić wyjaśnienia, ponieważ odizolowanie produktu czystym azotem lub dodanie niższych ketonów, estrów lub chlorowcowęglowodorów nie wpływa na termostabilność estru dwumetylowego kwasu tereftalowego.

Wynalazek umożliwia przechowanie stopionego estru dwumetylowego kwasu tereftalowego w temperaturze 160°C bez widocznego obniżenia jakości co najmniej przez 7 dni. Fakt ten ma znaczenie wszędzie tam, gdzie ester dwumetylowy kwasu tereftalowego nie może być natychmiast przero-

biony na polikondensat, zwłaszcza w przypadku transportu tego produktu w stanie ciekłym na większe odległości.

Przykład I. Estrem dwumetylowym kwasu tereftalowego o wysokim stopniu czystości w postaci łusek napełniono rurki ze szkła jenajskiego o średnicy 2,3 cm i wysokości 20 cm. Następnie do jednej części rurek dodano chemicznie czystego metanolu w ilości od 0,1 do 1% w stosunku do wypełniającego estru dwumetylowego kwasu tereftalowego i zawartość wszystkich rurek stopiono. Rurki przykryto następnie małymi zlewkami, ogrzewano w cieplarni w ciągu 48 godzin do temperatury 200°C i co 12 godzin oznaczano liczbę zabarwienia Hazen'a stopionego produktu. Niżej podana tabela przedstawia wyniki tego doświadczenia.

Nr	Liczba zabarwienia Hazen'a stopionego produktu przed ogrzewaniem	Dodatek do stopionego produktu	Liczba zabarwienia Hazen'a stopionego produktu po			
			12 godz./n	24 godz./n	36 godz./n	48 godz./n
1	10	bez dodatku	120	250	350	ponad 500
2	10	bez dodatku	90	150	200	300
3	10	1% menatol	10	10	10	10
4	10	1% menatol	10	10	10	10
5	10	0,5% menatol	10	10	10	10
6	10	0,5% menatol	10	10	10	10
7	10	0,2% menatol	10	10	10	10
8	10	0,2% menatol	10	10	10	10
9	10	0,1% menatol	10	10	40	70
10	10	0,1% menatol	10	10	20	60

Wyniki doświadczenia wykazują, że bez dodatku metanolu nastąpiło po 48-godzinnym ogrzewaniu do temperatury do 200°C silne zabarwienie się produktu (próbki 1 i 2). Przy dodatku przeszło 0,2% metanolu ten sam produkt w tych samych warunkach całkowicie jest stabilny (próbki 3—8). Przy dodatku tylko 0,1% metanolu widoczna jest nieznaczna niestabilność produktu (próbki 9 i 10). Taki dodatek metanolu nie wystarcza więc już w podanych warunkach doświadczenia do osiągnięcia dobrej termostabilności.

Przykład II. Ester dwumetylowy kwasu tereftalowego o wysokim stopniu czystości o liczbie zabarwienia Hazen'a 10, ogrzewano w ciągu 48 godzin do temperatury 200°C w warunkach opisanych w przykładzie I.

Zamiast metanolu oddano przed rozpoczęciem ogrzewania 0,5% bezwodnego alkoholu etylowego. Po ogrzewaniu liczba zabarwienia Hazen'a produktu wynosiła bez zmiany 10.

Przykład III. 2,5 tony estru dwumetylowego kwasu tereftalowego, o wysokim stopniu czystości przepompowano do zbiornika ze stali szlachetnej (V4A) o pojemności 3 m³ i tam przechowywano

pod gazem obojętnym w temperaturze 160°C. Po upływie 155 godzin przeprowadzono produkt w łuski przy użyciu walca złuszczającego i pobrano do analizy szereg próbek, dla których badano liczbę kwasową, temperaturę zastygania i liczbę zabarwienia Hazen'a. Niżej podana tabela przedstawia wyniki analiz.

Nr próbki	Pobranie próbki	Liczba kwasowa	Temperatura zastygania	Liczba zabarwienia Hazen'a stopionego produktu
1	przed rozpoczęciem doświadczenia	0,0	140,63	10
2	przy złuszczeniu 0—800 kg	0,05	140,61	40
3	przy złuszczeniu 800—1600 kg	0,05	140,61	40
4	przy złuszczeniu 1600—2500 kg	0,05	140,62	30

Przez 155-godzinne przechowywanie produktu w temperaturze 160°C nastąpiło znaczne podwyższenie liczby kwasowej i liczby zabarwienia Hazen'a.

Przykład IV. 2,5 tony estru dwumetylowego kwasu tereftalowego o wysokim stopniu czystości przepompowano do zbiornika ze stali szlachetnej (V4A) o pojemności 3 m³ i przechowywano z dodatkiem 10,75 kG metanolu w temperaturze 160°C. Metanol dodawano za pomocą pompy dozującej w ten sposób, że najpierw w przeciągu 3 godzin wprowadzono 2,5 kg, a następnie przez 165 godzin co godzinę po 0,05 kg. Po upływie 168 godzin przeprowadzono produkt w łuski przy użyciu walca złuszczającego i pobrano do analizy szereg prób, które badano na liczbę kwasową, temperaturę zastygania i liczbę zabarwienia Hazen'a. W poniższej tabeli zestawiono wyniki analiz.

Nr próbki	Pobranie próbki	Liczba kwasowa	Temperatura zastygania	Liczba zabarwienia Hazen'a stopionego produktu
1	przed rozpoczęciem doświadczenia	0,00	140,63	10
2	przy złuszczeniu 0—800 kg	0,00	140,62	10
3	przy złuszczeniu 800—1600 kg	0,00	140,62	10
4	przy złuszczeniu 1600—2500 kg	0,00	140,61	10

W ciągu 168-godzinnego przechowywania produktu w temperaturze 160°C z dodatkiem 0,1% metanolu nie nastąpiło obniżenie jakości produktu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób zwiększania termicznej stabilności estru dwumetylowego kwasu tereftalowego, **znamien-**

ny tym, że do stopionego estru dwumetylowego kwasu tereftalowego dodaje się jednowartościowych, nasyconych, alifatycznych alkoholi o 1—4 atomów węgla w ilości 0,01—3% zwłaszcza 0,1—1%.

2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że do stopionego estru dwumetylowego kwasu tereftalowego dodaje się metanol w ilości 0,1—1%.